

水溶液中における3価ウランの化学的挙動に関する研究

著者	佐藤 明子
号	108
発行年	1970
URL	http://hdl.handle.net/10097/11057

氏 名 (本籍)	佐 藤 明 子 (宮城県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 1 0 8 号
学位授与年月日	昭和 4 5 年 6 月 3 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和 2 3 年 3 月 宮城県女子専門学校生活科卒業
学 位 論 文 題 目	水溶液中における 3 価ウランの化学的挙動に 関する研究 (主査)
論文審査委員	教授 鈴木 進 教授 瀬戸 邦夫 教授 矢島 聖使 教授 本間 敏夫

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

原子燃料として重要なウランを鉱石より分離精製し、あるいは照射済燃料を再処理してウランおよびプルトニウムを回収することは、原子核工学上もっとも重要な課題の一つである。これらの化学的処理法としては、現在湿式法が主として用いられている。ウランはアクチノイド元素のうち第 4 番目の元素として、溶液中において 3 価より 6 価までの各酸化状態をとりうるので、その化学的挙動は複雑であるが、他方これを利用して分離精製が行なわれている。したがってウランの各酸化状態における化学的性質の研究は重要な課題である。

またランタノイド元素とアクチノイド元素の化学的性質が、きわめて類似していることはよく知られているが、この両元素群に 3 価の酸化状態は広く存在している。したがって両系列の化学的性

質を比較研究するためには、この3価の状態における化学的性質の研究を行なう必要がある。しかしながらウランの場合は水溶液中における3価の状態はきわめて不安定であるとされ、ほとんど研究されていなかった。

著者は従来の定説に反し、3価ウランは酸素その他の酸化剤の存在しないかぎり、酸性溶液中において相当に安定であることを見出した。

本論文はこの新しい知見にもとづき、水溶液中におけるウラン3価の化学的性質の研究を、還元方法、安定性、吸収スペクトル、イオン交換挙動ならびに溶媒抽出挙動などについて系統的に実施し、これを他の3価アクチノイド元素の性質と比較したものであって7章よりなる。

第2章 6価ウランの3価ウランへの還元について

本研究においては3価ウランを得る方法として、まず四塩化ウランを水素で還元する乾式法について検討し、さらに湿式法として6価ウランの電解による還元法と、液状亜鉛アマルガムによる還元法について検討し、以下の結果を得た。(1)二酸化ウランと炭素との混合物に高温で塩素を通じ、生成した四塩化ウランに水素を通じて三塩化ウランを生成させる方法を検討した。本法は70～80%の純度の三塩化ウランが得られるが、長時間を要し、かつ塩化物しか作ることができないなどの欠点がある。(2)水銀陰極電解法では、10～25%程度の還元率が得られたに過ぎなかった。(3)液状亜鉛アマルガムによる還元法は3価ウランを得るのに、もっとも優れた方法と考えられる。本法は装置、操作共に簡便であり、かつ短時間内にきわめてよい還元率が再現性よく得られる上に、塩酸、硫酸および過塩素酸のいずれの溶液からも還元できる特徴がある。これらの各種酸性溶液中における還元率は塩酸溶液中において、もっともよい結果が得られ、とくに0.5 N塩酸溶液中においては還元率99.1%とほとんど完全還元に近い値が得られた。塩酸溶液について過塩素酸溶液における還元がよい値を示し、塩酸溶液のときと同じように0.5 N酸性溶液が80%とっともよい還元率を示した。硫酸の場合は、最良の条件でも還元率は60%程度にすぎなかった。

第3章 3価ウランの安定性について

本研究においては、第2章で述べた液状亜鉛アマルガム法により、6価ウランを3価の状態まで還元したのち、不活性ガス雰囲気中に放置し、一定時間後に残存する3価ウランの濃度を求めて、各種酸性溶液中における3価ウランの安定性を検討し、以下の結果を得た。(1)3価ウランはいずれの酸性溶液中においても、酸濃度が低いほど安定で、塩酸溶液中においてもっとも安定であり、ついで過塩素酸溶液、硫酸溶液の順に不安定となる。(2)塩酸溶液中の3価ウランは相当に安定である。たとえば、塩酸濃度が0.5 Nの溶液中において、3価ウランは24時間後において還元直後の3価

ウラン量の98%が残っており、72時間後において94%、1週間後もなお86%が酸化されな
いで残っている。(3)過塩素酸および硫酸溶液中においては、酸濃度0.5Nのときには還元直後の3
価ウラン量に比して、10時間後においてそれぞれ91.5%および87%、48時間後においてそ
れぞれ83%および81%の3価ウランが残存している。しかしながら過塩素酸および硫酸溶液
における安定性は酸濃度0.5N以上になると急速に低下する。(4)塩酸、硫酸および過塩素酸溶液
における3価ウランの4価への酸化速度を考察すると、 $2U^{3+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2U^{4+} + H_2$ なる反応
よりも、むしろ陰イオンによる影響が大きい。また塩酸溶液のみに着目すれば、後章で述べる吸収
スペクトルおよびイオン交換挙動の結果よりみて、3価ウランが錯体を生成する傾向はあまり大き
くないことから、塩酸溶液中における3価ウランの酸化速度はプロトンの濃度に支配されるものと
考えられる。(5)3価ウランは酸性溶液中できわめて不安定であり、かつ酸濃度の高い溶液中の方が
安定であるという従来の報告は、十分に空気中の酸素を除去していなかったための誤りであること
が推論できた。

第4章 各種酸性溶液中における3価ウランの吸収スペクトルについて

本研究においては、3価ウランの400~1400 $m\mu$ の範囲における吸収スペクトルを、酸濃
度を変化させて測定し、吸収スペクトルの変化をしらべるとともに、3価ウランの錯体生成の可能
性について検討した。さらに炭酸塩および弗化物の可溶性錯体についても検討を加え、以下の結果
を得た。(1)硫酸の濃度を0.01Nから10N、過塩素酸の濃度を0.01Nから6Nの範囲に変えて
も両者の吸収スペクトルには変化は見られず、かつ両者まったく同一の吸収スペクトルを示した。
とくに526, 890, 910および1230 $m\mu$ における吸収ピークは高く特徴的であり、こ
れらの分子吸収係数はそれぞれ171, 222, 226および175の値が得られた。(2)塩酸の濃
度が0.01Nより6Nの範囲では、吸収スペクトルは上述の結果とほとんど同じである。しかしな
がら塩酸濃度の増大とともに526 $m\mu$ における吸収ピークの高さは急激に高かつその巾も広く
なる。また吸収ピークの位置も、619 $m\mu$ および639 $m\mu$ のピークとともに若干変化する。こ
のことから塩酸濃度がきわめて高い溶液中では、3価ウランは塩素錯体を生成するものと推定され
る。(3)いずれにせよ、比較的酸濃度の低い塩酸、硫酸および過塩素酸溶液中における3価ウランは、
きわめてCationicな挙動をするものと考えられ、このときの吸収スペクトルは単純な水和イオ
ンによるため、ほとんど変化しないものと推定される。(4)3価プルトニウムおよびアメリシウムで
知られているような、可溶性炭酸錯体が3価ウランの場合にも生成するとの期待のもとに検討した
が、不溶性の黒紫色沈澱を生じ、その上澄液からも3価ウランの吸収スペクトルは観察できなかつ
た。このことはプルトニウムおよびアメリシウムの場合と異なり、比較的分子量の大きな多核錯体

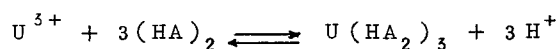
を生成するものと考えられる。(4)3価プルトニウムの弗化物は難溶性であるに反し、3価アメリカニウムの弗化物は比較的大きな溶解度を有する。3価ウランの弗化物について検討したところ不溶性沈澱を生じ、上澄液からの3価ウランの吸収スペクトルは観察されなかった。

第5章 3価ウランのイオン交換挙動について

本研究においては ^{237}U をトレーサとして、各種酸性溶液中における3価ウランの、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂に対する分布係数をバッチ法により測定し、その結果をすでに報告されている他の3価のアクチノイド元素の結果と比較し、以下の結果を得た。(1)硫酸濃度0.1N～6Nおよび過塩素酸濃度0.1N～2Nの範囲においては、3価ウランは陰イオン交換樹脂にまったく吸着されない。これに対し陽イオン交換樹脂にはよく吸着され、とくに低酸性溶液中における分布係数の値はきわめて大きい。(2)塩酸溶液においては、3価ウランは陽イオン交換樹脂にかなり吸着され、その分布係数の値は塩酸濃度の減少とともに増大する。陰イオン交換樹脂に対しては、塩酸濃度が低いときにはあまり吸着されないが、塩酸濃度が高くなると次第に吸着される量が増大する。(3)前章で得た吸収スペクトルの結果と併せ、3価ウランの陰イオン塩素錯体は、塩酸濃度7N以上の溶液で生成しはじめると推定した。これは比較的3価の状態の安定なアクチノイド元素であるプルトニウム、アメリカニウムおよびキュリウムについての報告と一致する。塩酸溶液中で陰イオン塩素錯体を生成する傾向は、プルトニウムのみがきわめて大きく、ついでウラン、アメリカニウム、キュリウムの順序でこの3者の差は小さいと考えられる。

第6章 3価ウランの溶媒抽出挙動について

本研究においては塩酸溶液からの、HDBP(di-n-butyl orthophosphoric acid)およびHDEHP(di(2-ethyl hexyl)orthophosphoric acid)による溶媒抽出について、 ^{237}U をトレーサとして用いることにより検討し以下の結果を得た。(1)各種有機溶媒の分配比におよぼす効果を検討した結果、シクロヘキサン>キシレン>イソプロピルエーテル>トルエン>ベンゼンの順序に抽出され、この順序はHDBPおよびHDEHPの両者共に同じであった。(2)弱塩酸性溶液から3価ウランは、HDBPによりかなりよく抽出されるが、HDEHPにはあまり抽出されない。ただし、HDEHPにより4価ウランは広い範囲の塩酸溶液からよく抽出され、3価および4価ウランの分離が可能である。(3)3価ウランの水相および有機相の両相への分配比の対数と、HDBPあるいはHDEHPの濃度の対数との関係、および3価ウランの両相への分配比の対数とpHとの関係は、本実験の範囲内においては、いずれも良好な直線関係を示し、その勾配はすべて3であった。このことから、この錯体生成反応は



で表わされるものと推定した。このときの $(\text{HA})_2$ は有機相中で二量体として存在している $(\text{HDBP})_2$ または $(\text{HDEHP})_2$ を表わす。この反応は他の3価アクチノイド元素およびランタノイド元素の場合の結果と一致する。

第7章 総 括

以上第2章から第6章までの研究を通じて、従来水溶液中においては、きわめて不安定と信じられ、研究されていなかった3価ウランの溶液化学について、その研究の可能性を示すとともに還元方法、安定性、吸収スペクトル、イオン交換挙動、溶媒抽出挙動などについて、はじめて定量的な知見を与えることができた。

審 査 結 果 の 要 旨

ウランの各酸化状態における溶液化学の研究は、鉱石よりの分離精製，あるいは使用済燃料の再処理の基礎として原子核工学上重要な課題である。また，ランタノイド元素とアクチノイド元素の性質の類似を比較研究するためには，両系列間に広く存在している3価の状態における化学的挙動の研究が必要である。しかしながら，3価ウランの場合は，水溶液中においてきわめて不安定とされ，ほとんど研究されていない。

著者は，従来の定説に反し，3価ウランは，条件によっては酸性溶液中において相当に安定であることを見出した。本論文は，この新しい知見にもとづき，水溶液中における3価ウランの化学的挙動の研究を系統的に実施し，これを他の3価アクチノイド元素と比較したもので，全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では，6価ウランの3価ウランへの還元を，乾式法および湿式法について研究し，液状亜鉛アマルガム法が装置，操作ともに簡便であり，かつ短時間内にきわめてよい還元率が再現性よく得られる上に，塩酸，硫酸，過塩素酸のいずれの溶液からも還元できる特徴があるなどの実用上有用な知見を得ている。

第3章では，各種酸性溶液中における3価ウランの安定性について詳細に研究し，その結果について考察している。

第4章では，各種酸性溶液中における吸収スペクトルを，酸濃度を変化させて測定することにより，3価ウランの錯体生成の可能性を検討し，さらに炭酸塩および弗化物の可溶性錯体についても検討を加え，その結果をプルトニウム，アメリシウムおよびキュリウムの場合と比較し，興味のある結果を得ている。

第5章では，各種酸性溶液中における3価ウランのイオン交換挙動について実験した結果を，他のアクチノイド元素の結果と比較するとともに，吸収スペクトルの結果と併せて考察し，3価ウランがきわめて陽イオンの挙動をすることを明らかにしている。

第6章では，3価ウランがもっとも安定な塩酸溶液からの，リン酸ジブチルおよびリン酸ビス-(2-エチルヘキシル)による溶媒抽出挙動について研究し，このときの抽出反応は，他のアクチノイド元素およびランタノイド元素の場合と同様であることを明らかにしている。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は，従来水溶液中においてはきわめて不安定とされ，研究されていなかった

3 価ウランの化学的挙動について，その研究の可能性を示すとともに，還元方法，安定性，吸収スペクトル，イオン交換挙動，溶媒抽出挙動などについて，はじめて定量的な知見を与えたもので，原子核工学上寄与するところ少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。